

## 半導体発光ダイオードに関する研究

著者	奥野 保男
号	386
発行年	1972
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9122">http://hdl.handle.net/10097/9122</a>

氏 名（本籍）	おく の やす お 奥 野 保 男 （神奈川県）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 8 6 号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 3 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	半導体発光ダイオードに関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 西沢 潤一 教授 和田 正信
	教授 高橋 正 助教授 須藤 建

## 論 文 内 容 要 旨

半導体からの発光現象が 1923 年に SiC において最初に観測されて以来、1952 年に III-V 族化合物半導体が提唱されるまでは発光関係の研究は遅々として進まなかった。III-V 族化合物の中でも特に結晶が作り易いこと、可視領域での発光が可能なこと、伝導型が n 型にも p 型にもなり得ることなどから以後の研究の中心は間接遷移型の GaP、直接遷移型の  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  に置かれた。特に GaP の場合には特殊な発光中心を使うことにより高効率の発光が得られている。すなわち赤色の場合には  $\text{Zn-O}$  の複合体緑色の場合には中性トラップの N を添加することにより非常に効率の高いダイオードが得られているが、O や N は添加の再現性の点で問題がある。一方前記した直接遷移型の物質は、帯間あるいは帯間近傍の遷移による発光なので再現性の点で有利であるが直接遷移の限界波長が、 $6300\text{ \AA}$  程度で赤色部での発光に相当する。

又発光ダイオード全般としては発光に寄与しない結晶中に残留した不純物の除去，通常発光特性に悪い影響を及ぼすと云われる深い準位を形成する不純物の検討などが発光効率向上に関与しているものと考えられる。

以上のような観点から第2章では赤色部よりも短波長での直接遷移が可能な  $\text{InP}$  と  $\text{GaP}$  の混晶である  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  に注目し，独自の成長法（通常  $\text{GaP}$  の成長に応用されている徐冷法）により結晶性の良好な結晶成長に成功した。この方法で得られた基板の大きさは  $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}$  程度で，面内及び厚さ方向での組成は縁端部を除き均一なものが得られた。又石英管中に封入する  $\text{In}$ ， $\text{Ga}$  及び  $\text{P}$  の組成を変えて数十種類の液相組成について，その融点及び固相の組成  $x(\text{GaP})$  を測定することにより  $\text{In-Ga-P}$  系の相図を実験的に作成した。更に準化学平衡近似によって  $\text{In-Ga-P}$  系の相図計算を行ない実験結果と比較検討した。さらに同章では結晶中に残留した不純物を除去する目的で  $\text{GaP}$  の低温での新しい結晶成長法を開発した。この方法は密閉容器中で  $\text{P}$  を一定蒸気圧で供給し，温度差を設けたボートの低温側に結晶を析出させる方法で成長温度での飽和溶解度によって結晶の大きさが押えられることがなく投入した  $\text{Ga}$  と  $\text{P}$  がすべて反応することが可能な成長法である。この方法で成長した基板はバルク状をしており，飽和溶解度の10倍以上の結晶を得ることができた。

第3章では  $\text{GaP}$  及び  $\text{InGaP}$  の接合の製作について述べる。 $\text{GaP}$  は水素中で液相エピタキシャル成長を行なった。又  $\text{InGaP}$  は2ゾーンアンプル中で  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  を拡散することにより接合を製作した。 $\text{InGaP}$  の典型的なダイオードの電気的特性は順方向の直列抵抗が  $2 \Omega$ ，逆方向の降伏電圧は約  $20 \text{ V}$  で，既成の化合物半導体の良好な特性のものとはゞ等しいものが得られた。電流-電圧特性における  $n$  の値は1.3である。拡散型接合の他に温度差法による液相エピタキシャル接合についても述べた。

第4章では  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  基板のフォトルミネセンス， $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  の拡散接合及び  $\text{GaP}$  の成長接合のエレクトロルミネセンスについて記述した。 $\text{InGaP}$  の  $\text{Te}$  のみを添加した基板の  $77 \text{ K}$  のフォトルミネセンスでは，ドナーアクセプタ対による単一のピークが観測されるだけで微細構造は観測することができなかった。各発光ピークの組成  $x$  に対する依存性を求めると  $\Gamma$  伝導帯の組成依存性よりも  $170 \sim 200 \text{ meV}$  低いエネルギーのラインを引くことができた。すなわち帯間遷移あるいは帯間近傍遷移は観測できなかったがドナーアクセプタ対の発光による依存性から転移点として  $X_c \simeq 0.8$  を得た。この基板に  $\text{Zn}$  拡散したダイオードのエレクトロルミネセンスを種々の温度（ $4.2 \text{ K}$ ， $77 \text{ K}$ ， $159 \text{ K}$ ， $177 \text{ K}$ ， $293 \text{ K}$ ）で電流を変化させ直流で測定した。この測定に用いたダイオードの外部量子効率及び輝度の典型的な値は  $\text{In}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{P}$  ダイオードでは，電流  $10 \text{ mA}$ （ $5.3 \text{ A/cm}^2$ ），発光波長  $5950 \text{ \AA}$  の条件で  $0.1\%$  及び  $3800 \text{ ft-L}$  であった。この値は  $\text{InGaP}$  ダイオードでは世界で最も高いもので

他の混晶と比較しても優れた値である。このような特性を有したダイオードの発光特性を 77 K を中心に  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  から  $30 \text{ A/cm}^2$  の広範囲な電流領域でスペクトルを詳細に測定した。直接遷移領域、間接遷移領域及び中間領域のそれぞれで特徴的なスペクトルを観測することができた。 $x \leq 0.68$  の直接遷移領域では常に 3 つのピーク  $P_1$ ,  $P_3$  及び  $P_4$  が観測され、高電流では常に  $P_1$  が優勢となる。最も高エネルギー側のピーク  $P_1$  の高エネルギー端の切れは鋭く帯間近くの遷移によるものと思われ、間接遷移領域の高エネルギー端の切れと対称的である。一方  $x \geq 0.75$  での間接遷移領域でのスペクトルは Zn-Te 対による発光ピークが常に優勢で、その高エネルギー側に弱いピーク  $A_1$  及び  $A_2$  が観測された。 $A_1$  は GaP における自由エキシトンの結合エネルギーとはほぼ等しいエネルギー位置に現われるが  $A_2$  については明確でない。この両者の中間的な組成  $x = 0.69$  ではスペクトルの形は直接遷移領域と同様  $P_1, P_3, P_4$  が現われるが、高電流において  $P_1$  が優勢になり得ない。又ダイオードの抵抗は間接遷移及び中間領域では直接遷移領域と比べかなり高くなっている。直接及び間接遷移領域の相違点は各領域の温度依存性から更に明確になった。直接遷移領域では優勢なピーク  $P_1$  の位置は温度を増加するとともに低エネルギー側に移動し、このピークの温度依存性は InP と GaP の温度依存性から直線的な内挿により推定した  $\Gamma$  伝導帯の温度依存性とはほぼ等しい。77 K と 293 K とのエネルギー差は  $0.50 \leq x \leq 0.65$  の試料では約 68 meV であった。これは InP と GaP の値から内挿した予想値 74 meV から 78 meV よりいくらか小さい。一方間接遷移領域では 77 K において優勢なピーク  $P_1'$  と 293 K のピークとは明らかに別な遷移である。177 K では  $A_1$  と  $A_2$  が優勢であり  $P_1'$  はスペクトルの裾として現われるだけである。室温におけるピークは  $A_1$  と  $A_2$  に関係するものと思われる。

又電流を増加すると直接遷移領域の各ピークは短波長側に移動するがこの現象はバンドテイル効果として説明することができた。バンドテイル効果によるピークの移動は GaAs などの既知の値とはほぼ等しいことが分った。

以上のことから結論として伝えることは、InGaP の  $\Gamma$  伝導帯の組成依存性として信頼されているデータとして 2 種類あるが、筆者の求めた組成依存性は、その一方のものと全く一致する（直接遷移領域における  $P_1$  と  $\Gamma$  伝導帯と一致している。）が他のデータより 60 meV 程度低いエネルギーに位置しているので  $P_1$  が帯間もしくは帯間近傍の遷移によるものであるかの決定はできない。しかし  $P_1$  が帯間近傍の遷移によるものとする  $P_3$  は Zn アクセプタのイオン化エネルギーを差し引いたエネルギー位置にあるので伝導帯と Zn アクセプタ間の遷移によるものである。又各発光ピークの組成依存性から直接遷移から間接遷移への転移点としては  $0.69 \leq x \leq 0.75$  と求めることができた。

又同章で可視光レーザ発振を目差し、抵抗損失を減少させる目的で InGaP-GaAs ヘテロ接

合によるレーザ発振の可能性についても記述した。

第5章ではGaP中の不純物の振舞について、特に石英管などから導入されやすい不純物としてFeに注目し詳細に検討した。GaP中の不純物の研究は、ドナーアクセプタの対発光や、赤色発光を生ずるZn-O対の励起子発光などは最もよく研究されている。このようにGaP中の不純物の研究は効率の高い発光を得るという応用上の問題と深い関連を持っている。特に深い準位を形成する不純物は発光によく影響を与えると考えられているが発光との関連については完全には調べることはできなかった。しかしFeを添加した接合の光-容量特性光伝導特性からGaP中のFeの性質を明らかにした。FeをP側に含んだ $n^+p$ 接合に対しては光-容量測定、Feをn側に含んだ $p^+n$ 接合に対しては光伝導測定を行なった。光-容量測定は基板として1, Fe, Zn 2, Fe, Zn, Te 3, Zn 4, Zn, Oを添加した4つの型のものについて行なった。1, 2のものに対しては光-容量効果を測定することができたが、3, 4では容量の変化が小さくスペクトルを測定することができなかった。1, 2のダイオードの容量の波長依存性を測定すると、293 Kでは禁制帯巾近傍にしかピークが観測されないが、77 Kでは禁制帯巾近傍と1.8 eVに2つのピークが観測された。1.8 eVのピークは価電子帯から $Fe^{3+}$ の中性準位に電子が励起され、さらに $Fe^{3+}$ は $Fe^{2+}$ に変化した結果接合のP領域で負電荷が増加した結果容量の増加として現われたものである。

又1, 2のFeを含んだすべてのダイオードでは可視発光は全く観測されなかったことは注目される。次に $p+n$ 接合に対しては光伝導測定を行なったが、 $p+n$ 接合することによってn基板だけの時の10倍の光電流を得ることができた。この原因としては接合領域近傍に $p^+$ 層からのZnの内部拡散により接合付近に高抵抗層が形成され、この層の伝導度の変化によるものである。光電流は光強度とともに直線的に増加し5~6 Vの順方向バイアスでの白色光照射により暗電流よりも4桁大きい光電流が得られた。このダイオードに単色光と照射したときの光伝導スペクトルは、293 Kでは禁制帯巾近くに一つのピークが現われ、77 Kでは禁制帯近傍と1.7 eVとに2つのピークが観測された。光伝導スペクトルの1.7 eVのピークは光-容量特性における1.8 eVのピークと同じ機構によって生じたものである。この効果を調べるために第1光を $t_1$ 秒間照射し、次に $t_2$ 時間darkな状態にし更に第2の単色光を照射したときの光電流の測定を行なった。 $t_1$ に対する光電流の依存性は観測されなかったが $t_2$ に対しては減衰時間は約50秒であった。 $t_1 = t_2 = 60$ 秒にした。このプロセスにより過渡電流の測定から1.8 eVに谷あるいは最小値を生ずるスペクトルを観測した。この原因としては1.7~1.8 eVの光を照射すると電子は価電子帯からFe準位に励起され、価電子帯で発生した正孔は電子捕獲中心に捕えられた電子と再結合する。1.8 eVの光を照射した後に電子捕獲中心には電子は残らないのでスペクトルに底が現われる。電子捕獲中心としてはFe以外の不純物になるものと思われる。この電子捕獲中心のエネルギー分布は室温では1.18 eVにピークを生ずるが77 Kではピークが生

じなかった。この不純物としては多分酸素と思われる。

次に測定した光－容量効果から空乏層中の Fe 不純物の濃度を算出した。接合が階段型で一個の電荷は一個の不純物に相当すると仮定した。光－容量特性から求められた Fe の準位に相当する 1.8 eV の単色光を照射し、光の強度を増し容量が飽和したときの接合容量と dark 時の容量との差から不純物濃度を求めた。その結果  $1.2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  と求められたが、この値は基板中の Fe の E.S.R. による測定から  $4.45 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  と求められた。これは測定法の違いを考慮すれば比較的よい一致と云える。

以上の様に発光との関連については完全に Fe の影響を求めることはできなかったが光－容量測定、光伝導測定から GaP 中の Fe の性質を詳細に検討した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

半導体による発光ダイオードは、ようやく昨昭和47年より工業化が注目されはじめた新しい発展分野であるが、本論文はGaP及びGaInP系のⅢ族Ⅴ族間化合物半導体の素材の結晶とそれを用いて作り上げた $pn$ 接合及びその発光特性に関する研究である。

第1章は本分野における、本研究とはほとんど同時に開始された他の研究の現状について概説したもので本研究の位置づけを行なっている。第2章は本研究に用いた結晶の成長方法とその結果に基づいて作製されたInGaP系の相図の作製についてのべたものである。特に蒸気圧を制御しながら素材と析出基板との間に温度差を与えて飽和溶解度の差による拡散と熱拡散をおこし、温度の低い基板結晶面上に析出させる方法で、任意の組成をもちしかも完全性のすぐれた結晶を作ったのはGaPとInGaP系については世界最初のことと高く評価できる。

第3章では前章の方法で作った $pn$ 接合ダイオードとその電気的特性についてのべており、このようなすぐれた $pn$ 接合特性の実現できた報告はInGaP系については未だないと思われる。

第4章では前述の結晶に光をあてたときに生ずる発光遷移、つまりフォトルミネセンスの測定と、これらの成長結晶を用いて試作した $pn$ 接合に電圧を加えて電流を流したときに生ずる発光の測定の実験およびその結果について述べている。特にその温度依存性について精細な結果が得られ、組成との関係を論じて新しい知見を得、また発光機構について新しい検討結果を得ている。

GaPが特に酸素や亜鉛の複合体の形成する不純物準位との間の遷移によって発光していると考えられており、深い不純物準位の挙動を明確にすることが重要であると思われるが、第5章では、波長を変えた光を照射したときの空乏層容量の変化から微量の深い不純物準位の密度とエネルギーとを決定する実験およびその結果についてのべている。未だ発光特性と化学量論的組成よりのずれとの間の関係を見出すまでには至っていないが、深い不純物準位を形成する鉄を添加した場合によく確認できることを示して、この方法がGaPやInGaP系半導体結晶の測定にもよく応用できることを示している。

以上、本論文はInGaP系半導体を相図および物性的見地から解明して基礎データに基づいた方法で、すぐれた完全性をもつGaPおよびInGaP系半導体結晶を試作することを可能ならしめ、 $pn$ 接合の製作方法を確立し、さらに発光特性に関する新しい知見を加えたものであって、オプトエレクトロニクスの科学と技術に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。